

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-257120

(43)Date of publication of application : 13.10.1989

---

(51)Int.Cl. C01B 33/152

---

(21)Application number : 63-082981

(71)Applicant : KOMATSU LTD

(22)Date of filing : 06.04.1988

(72)Inventor : WAKAMOTO KOTARO

---

## (54) PRODUCTION OF POROUS DRYING GEL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To eliminate the occurrence of volume shrinkage and crack by washing wet gel obtd. from a hydrolyzate of silicon alkoxide by a specified method, with liq. CO<sub>2</sub> and by removing the liq. CO<sub>2</sub> through the supercritical state.

CONSTITUTION: The hydrolyzate (sol) of silicon alkoxide such as Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, preferably hydrolyzate of Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, to which is added silica fine particles (50 $\mu$ m particle size), is subjected to ultrasonic wave to disperse the silica fine particles and centrifuged to remove huge particles. The wet gel is obtd. by controlling the obtd. sol in  $\leq 4$ pH value, preferably in 2.0-3.0, and at 5-10° C. The wet gel is washed with liq. CO<sub>2</sub> to substitute the volatile component in the gel body with liq. CO<sub>2</sub>. Thereafter, the porous drying gel is obtd. by bringing the gel body in the supercritical condition to remove the liq. CO<sub>2</sub> in the gel body.

---

LEGAL STATUS

---

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(J.P.)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-257120

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成1年(1989)10月13日

C 01 B 33/152

B-6570-4G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

⑬ 発明の名称 多孔質乾燥ゲルの製造方法

⑭ 特 願 昭63-82981

⑮ 出 願 昭63(1988)4月6日

⑯ 発 明 者 若 本 晃 太 郎 神奈川県伊勢原市板戸920

⑰ 出 願 人 株式会社小松製作所 東京都港区赤坂2丁目3番6号

⑱ 代 理 人 弁理士 米原 正章 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

多孔質乾燥ゲルの製造方法

2. 特許請求の範囲

テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン等のシリコンアルコキシドの加水分解生成物(ゾル)に、シリカ微粒子を添加し、液のPHを4.0以下に設定してウェットゲルを生成し、このウェットゲルを液体CO<sub>2</sub>で洗浄してゲル体中の揮発成分を液体CO<sub>2</sub>で置換した後CO<sub>2</sub>の超臨界状態を経て液体CO<sub>2</sub>をゲル体中から除去するようにしたことを特徴とする多孔質乾燥ゲルの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、金属アルコキシド、特にシリコンアルコキシドを出発原料として製造される多孔質乾燥ゲルの製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

従来のシリコンアルコキシドを原料とするゲ

ル体は乾燥、熱処理後ガラス化することを目的として製造されてきた。

〔発明が解決しようとする課題〕

従来技術では、最終的に熱処理後ゲル体を経無孔化することを目的としており、製造工程中の多孔質ゲル体を利用するものではなかった。

このため、従来技術によってその工程中で得られる多孔質ゲル体は、これを直接利用しようとした場合、次のような問題点がある。

ゾルーゲル法で得られる多孔質ゲル体は一般に強度が小さいため、これを直接利用する場合、なんらかの剛性体によって補強して使用する必要がある。

しかしウェットゲルを利用する場合には、ゲル体が経時的に体積収縮を生じ剛体との剥離、あるいはゲル体にクラックが生じるといった問題がある。

また剛体中あるいは剛体上に形成されたウェットゲルを乾燥(ドライ)ゲルにして利用しようすると場合、ウェットゲルからドライゲルへ

の過程において体積収縮が大きく、この場合にも、剛体との剥離、ゲル体のクラック発生等の問題がある。

以上のことから、ゾルーゲル法によって得られる多孔質ゲル体を直接利用することはこれまでできなかった。

本発明は上記のことにかんがみなされたもので、ウェットゲルに対して体積収縮が起らず、クラックが発生しない乾燥ゲルを得ることができ、多孔質乾燥ゲルの製造方法を提供することを目的とするものである。

〔課題を解決するための手段及び作用〕

上記目的達成するために実験した結果本発明者は、ウェットゲルとして、シリコンアルコキシドの一種であるテトラエトキシシランの加水分解生成物（ゾル）に、シリカ微粒子（粒径50 nm）を添加し、液のPHを4.0以下、好ましくは2.0～3.0、温度5～10℃に制御して合成されたものを用い、これを液体CO<sub>2</sub>で洗浄してゲル体中の揮発成分を液体CO<sub>2</sub>で置

換した後に、CO<sub>2</sub>の超臨界状態を経て液体CO<sub>2</sub>を除去することにより、ウェットゲルに対して体積収縮が起らず、クラックが発生しない乾燥ゲルを得られることを発見した。

上記テトラエトキシシランに替えてテトラメトキシシランでもよいが、加水分解、縮合反応の速さの点からテトラエトキシシランを用いるので望ましい。このテトラエトキシシラン（シリコンアルコキシド）を激しく攪拌しながらこれにHCl水溶液を添加する。30分間攪拌して反応させた後、シリカ微粒子を添加する。このシリカ微粒子の添加量はゲル体の孔径を決定する要因の一つである。得られたシリカ微粒子含有ゾルに20 KHzの超音波を30分間以上印加し、シリカ微粒子を分散させる。このゾル液を遠心分離器にかけて巨大粒子を除く。得られたゾル液のPHを4.0以下に調整し、ゲル化させる。この際、PHを4.0より大きくすると、ゲル体中にシリカ粒子が分散した構成をとるのに対して、本発明の条件では、添加シリ

カ微粒子はアルコキシドの反応物によって粒成長が生じ、それと同時にシリカ粒子による骨格構造が形成される。この構成の形成によって、ウェットゲルをその多孔質構造を変化させることなくドライゲルへ以下述べる方法によって変えることが可能となる。

すなわち、得られたウェットゲルを液体CO<sub>2</sub>によって十分に洗浄し、ゲル体中の揮発成分と液体CO<sub>2</sub>とを置換する。その後CO<sub>2</sub>の超臨界条件へゲル体を置き、ゲル体中の液体CO<sub>2</sub>を速やかに除去する。

以上の操作によってウェットゲルと同体積であり、クラックの無い乾燥ゲルを得ることができる。

〔実施例〕

以下に本発明の実施例を示す。

#### 実施例1

激しく攪拌したテトラエトキシシラン20g中に、0.05NHCl水溶液14.1mlを添加した。30分間攪拌した後、日本Aerusil製

シリカ微粒子OX-50を7.0g添加した。このゾル液を5℃に保持しながら20 KHzの超音波を30分印加し、1000Gの遠心器で巨大粒子を除いた。次に0.5NH<sub>3</sub>水溶液でPHを2.5に調整した後、5℃、50時間保持してゲル化させた。得られたゲルを、住友重機製SCE-500超臨界抽出装置内で5℃、150kg/cm<sup>2</sup>、液体CO<sub>2</sub>、流量5.0kg/hr、10時間洗浄後、同装置内において、40℃に昇温し、その後、大気圧まで減圧し、液体CO<sub>2</sub>を除去した。得られた乾燥ゲル体は孔径がおおよそ1000～700nmの多孔質体であった。得られたゲル体の破面の粒子構造のSEM写真を第1図に示す。

#### 実施例2

激しく攪拌したテトラエトキシシラン20g中に、0.05NHCl水溶液14.1mlを添加した。30分間攪拌した後、日本Aerusil製シリカ粒子OX-50を7.0g添加した。このゾル液を5℃に保持しながら20 KHzの超

特開平 1-257120 (3)

音波を 30 分間印加し、1000 G の遠心器で巨大粒子を除いた。0.5 N NH<sub>3</sub> 水溶液で PH を 4.6 に調整した後、5℃、10 時間保持してゲル化させた。得られたゲルを、住友重機製 SCE-500 超臨界抽出装置内で、5℃、150 kg/cm<sup>2</sup>、液体 CO<sub>2</sub>、流量 5.0 kg/hr、10 時間洗浄後、同装置内において、40℃に昇温後、大気圧まで減圧し、液体 CO<sub>2</sub> を除去した。得られた乾燥ゲル体は、孔径がおよそ 600 nm 以下の多孔質体であった。またこのときのゲル体は乾燥処理中に体積収縮が発生した。得られたゲル体の破面の粒子構造の SEM 写真を第 2 図に示す。

## 実施例 3

実施例 1 の条件でシリカ微粒子 OX-50 を 14 g 添加した。得られた乾燥ゲル体は 800 ~ 400 nm の孔径を有していた。

## 〔発明の効果〕

本発明によって多孔質乾燥ゲルは、その処理工程中において、温度は最高 40℃であり、強

酸、強塩基または、有毒な薬品を使用しない。従って、原料ゾル液に、さまざまな有機機能性分子やバクテリアなどを添加した後、本発明方法によって機能物質をその活性を損なわないまま乾燥ゲル体中に担持することが可能である。このため、例えば、イオン感応有機物質を用いたイオンセンサや、バイオリアクタ中のバクテリアの担体などをはじめとした極めて利用価値の高い高機能ゲル材料を得ることができる。

## 4. 図面の簡単な説明

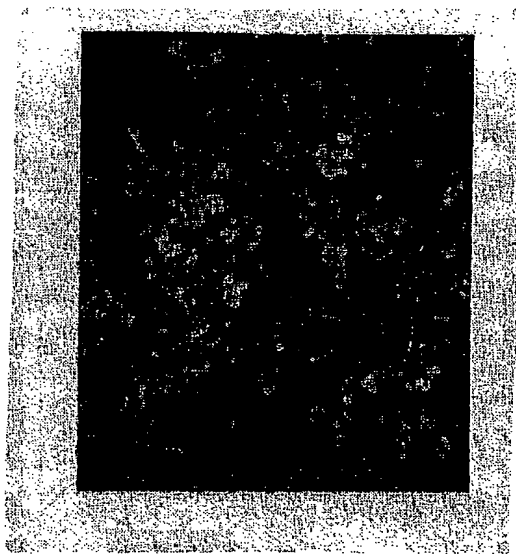
第 1 図、第 2 図は異なる実施例によって得られたゲル体の破面の粒子構造を示す写真である。

出願人 株式会社 小松製作所

代理人 弁理士 米原正章

弁理士 浜本 忠

第 1 図



第 2 図

